

SÉRIE A, N° 1124

N° D'ORDRE 1975

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jules LABARRE

Pharmacien et licencié ès Sciences de l'Université de Montréal

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA MANNO-CELLULOSE
SUR LA PRODUCTION DE DEUX NOUVEAUX SUCRES :
UN « TÉTRAMANNOSIDE » ET UN « PENTAMANNOSIDE »

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le ¹³ ~~5~~ Décembre devant la Commission d'examen

MM. Gabriel BERTRAND, *Président*,
Jean PERRIN } *Examineurs.*
P. PORTIER }

PARIS

AU COMMERCE DES IDÉES
26, Boulevard Saint-Michel

—
1927

Contribution à l'étude de la Manno-Cellulose
sur la production de deux nouveaux sucres
Un TÉTRAMANNOSIDE et un PENTAMANNOSIDE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jules LABARRE

Pharmacien et licencié ès Sciences de l'Université de Montréal

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA MANNO-CELLULOSE
SUR LA PRODUCTION DE DEUX NOUVEAUX SUCRES :
UN « TÉTRAMANNOSIDE » ET UN « PENTAMANNOSIDE »

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le ¹³ 5 Décembre devant la Commission d'examen

MM. Gabriel BERTRAND, *Président*,
Jean PERRIN }
P. PORTIER } *Examineurs.*

PARIS

AU COMMERCE DES IDÉES
26, Boulevard Saint-Michel

—
1927

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN Professeur, Physique du globe.

Doyens honoraires... P. APPELL.
M. MOLLIARD,

Professeurs
honoraires

P. PUISEUX.
V. BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER
H. LEBESGUE
A. FERNBACH.....
A. LEDUC
G. SAGNAC.



Professeurs

Emile PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KÖNIGS Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT ... Minéralogie.
H. ANDOYER Astronomie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE ... Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ Chimie appliquée.
G. URBAIN Chimie minérale.
Emile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie physique.
Rémy PERRIER.... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD.... Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
E. VESSIOT Théorie des groupes et calcul des variations.
A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY ... Physique.
Charles PÉREZ ... Zoologie.
Léon BERTRAND .. Géologie appliquée et géologie régionale.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
P. PORTIER Physiologie comparée.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD .. Botanique.
P. MONTEL Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT .. Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ Biologie maritime.
G. JULIA Mathématiques générales.
A. JOB..... Chimie Générale.
A. MAILHE..... Etude des Combustibles.
L. LUTAUD..... Géographie physique.
Eugène BLOCH..... Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT..... Mécanique des fluides et applications.
N. Géologie.

E. HÉROUARD..... Zoologie.
E. PÉCHARD..... Chimie (Enseignement P. C. N.)
V. AUGER Chimie analytique.
M. GUICHARD..... Chimie minérale.
A. GUILLET..... Physique.
C. MAUGUIN..... Minéralogie.
L. BLARINGHEN .. Botanique.
A. MICHEL-LÉVY .. Pétrographie.
A. DEREIMS Géologie.
R. DONGIER Physique du globe.
A. DENJOY..... Calcul différentiel et intégral
H. BÉNARD..... Physique (P. C. N.)

E. DARMOIS Physique.
G. BRUNAT..... Physique.
H. MOUTON..... Chimie physique.
L. JOLEAUD..... Paléontologie.
M. JAVILLIER ... Chimie biologique.
A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.)
F. PICARD..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).
ROBERT-LÉVY .. Zoologie.
L. DUNOYER..... Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND Botanique (P. C. N.)
A. DEBIERNE Radioactivité.

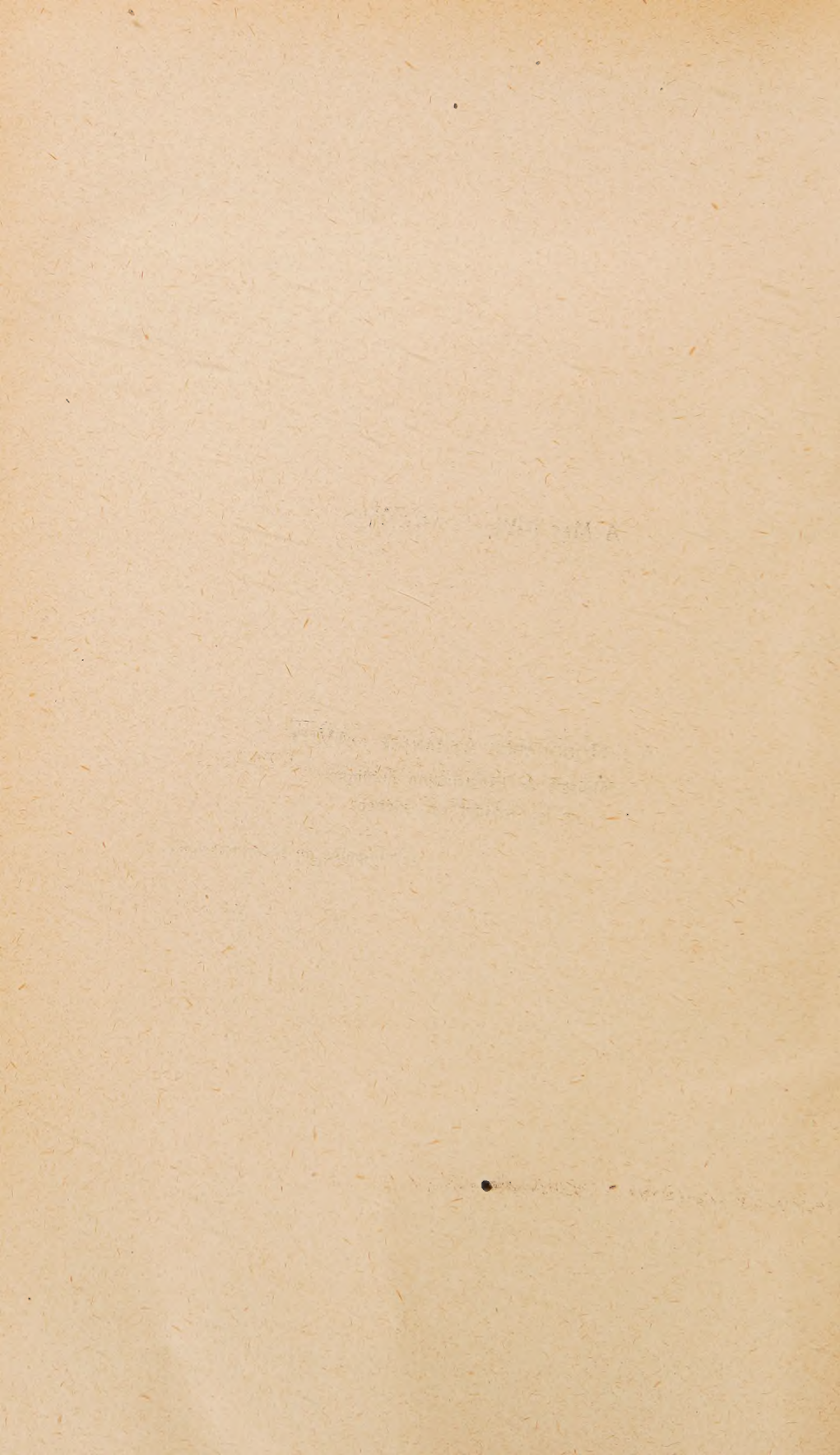
Secrétaire Daniel TOMBECK

A MES CHERS PARENTS

A L'HONORABLE ATHANASE DAVID

Ministre de l'Instruction publique
de la Province de Québec

Témoignage de reconnaissance.



A MONSIEUR LE DOCTEUR E. ROUX

Membre de l'Institut
Directeur de l'Institut Pasteur

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GABRIEL BERTRAND

Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences
Chef de Service à l'Institut Pasteur

Hommage de reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

Les nombreux travaux qui s'accumulent sur l'étude de la constitution de la cellulose n'ont pas, malgré les progrès accomplis, fourni de données absolument précises sur le mode de condensation, dans la molécule de cellulose, des molécules simples de dégradation.

Cette question, d'une grande complexité, peut être largement éclaircie par la connaissance de produits définis, intermédiaires, isolés par des procédés de démolition ménagée.

Déjà, un certain nombre de recherches, entreprises en ce sens, ont apporté des résultats intéressants. Ainsi, partant de la cellulose ordinaire, on connaît, en outre du glucose, produit d'hydrolyse complète, deux sucres polymères, le cellose et le procellose. De même, partant de l'amidon, on a isolé un diose, le maltose.

Par contre, les études, d'ailleurs très restreintes, effectuées sur la manno-cellulose, n'avaient conduit, jusqu'à cette date, à l'isolement d'aucun glucide cristallisable, supérieur au mannose, hexose final. Le travail qui forme l'objet de cette thèse, porte sur ce sujet.

Par l'hydrolyse partielle des graines du phytéléphas macrocarpa, constituées essentiellement de « manno-cellulose », ou des polymannosides extraites de ces graines, nous avons isolé deux sucres supérieurs. Nous décrirons, plus loin, avec leur méthode de préparation, les principaux caractères de chacun deux.

Nous avons utilisé, pour effectuer l'hydrolyse partielle, la méthode par acétolyse, dont le principe fut indiqué par Franchimont. Il a été tenu compte, aussi, en ce qui concerne le procédé de cristallisation et de purification, de la technique observée par M. G. Bertrand et Mlle Benoist dans leurs recherches sur le procellose.

Toutefois, en raison de la facilité avec laquelle se démolit la mannocellulose sous l'influence d'agents hydrolysants, et de l'extraordinaire sensibilité des produits intermédiaires, aux agents chimiques, il nous a fallu, de toute nécessité, varier par moment, la technique opératoire, et corriger l'emploi de certains facteurs.

La première partie de cette thèse donne un aperçu général de la question et mentionne les travaux antérieurs au nôtre. Sous le titre de « recherches personnelles », se développent ensuite trois chapitres. Dans le premier, sont exposés les détails du procédé de préparation. Dans le second, ceux de la technique de purification. Enfin, le dernier chapitre décrit les caractères essentiels des nouveaux corps.

Ces recherches furent effectuées au Laboratoire de Chimie biologique à l'Institut Pasteur et sous la direction de Monsieur le Professeur Gabriel Bertrand.

Je suis heureux d'exprimer ici mes sentiments de reconnaissance et de gratitude à ce maître éminent qui a su, par les conseils qu'il a bien voulu me prodiguer, conduire mes travaux au succès. Qu'il daigne accepter, ainsi que pour l'accueil sympathique dont il a tenu à m'honorer, et l'attention bienveillante qu'il m'a sans cesse témoignée, mon plus respectueux hommage.

AVANT-PROPOS

On classait autrefois sous le nom d' « hydrates de carbone », de « substances hydrocarbonées », ou d' « hydrocarbones », certains principes immédiats carbonés, retirés des plantes et des animaux, renfermant de l'hydrogène et de l'oxygène dans le rapport respectif H^2O . Ces expressions qui réunissaient alors, les sucres réducteurs (dont le glucose était le type), les sucres hydrolysables et les principes immédiats plus ou moins condensés du type de l'amidon et de la cellulose, prenaient, dans la suite, un sens plus général. Elles englobaient même les « glucosides », terme adopté pour désigner, à cette époque, les substances qui, à l'hydrolyse fournissent, avec une molécule de sucre, une ou plusieurs molécules d'autres corps.

Ces appellations comportaient plusieurs défauts. Elles semblaient, entre autre, accorder aux substances qu'elles désignaient, un caractère d'hydratation qui n'existe nullement chez elles. De plus, bon nombre de corps organiques, tels que l'acide acétique ou la phloroglucine dont le rapport élémentaire d'hydrogène et d'oxygène est aussi H^2O , et qui n'ont rien de commun avec les principes immédiats des végétaux, pouvaient être, néanmoins, rangés sous ces titres. D'autre part, les alcools polyvalents des sucres, se trouvaient, à tort, exclus de la classification.

Ces considérations, et d'autres encore, issues des découvertes fréquentes de substances organiques définies, chez les

êtres vivants, imposaient une réforme de la nomenclature répondant à la fois aux exigences de la Chimie et aux besoins de la Physiologie.

M. G. Bertrand (3) a proposé, en 1923, pour remplacer l'expression d' « hydrate de carbone », et les autres de même signification, un terme dont la portée serait aussi générale et beaucoup plus exacte, celui de « glucide ». Cette proposition a été adoptée à la Conférence de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée, à Cambridge, la même année, à celle de Copenhague, en 1924, et à celle de Bucarest, en 1925.

A ces conférences, on a décidé aussi que les « glucides » soient divisés en « glucoses » et en « glucosides », ces derniers étant subdivisés, à leur tour, en « hologlucosides » et « hétéroglucosides ». Sous le nom de « glucoses », on a réuni tous les sucres simples, réducteurs. Sous celui de « glucosides » on a rangé tous les principes immédiats qui donnent naissance, par hydrolyse, à une molécule, au moins, d'un corps de la série précédente, c'est-à-dire d'un glucose.

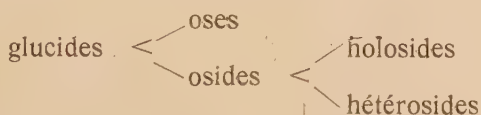
Ces conventions sont simples et bien établies. La subdivision des glucosides en « hologlucosides » et en « hétéroglucosides » est aussi très logique. Les « hologlucosides » sont les glucosides, qui par hydrolyse totale, ne fournissent que des molécules du groupe des glucoses. Les « hétéroglucosides » donnent, en même temps une ou plusieurs molécules différentes. Les hétéroglucosides correspondent ainsi aux anciens glucosides.

A la suite d'échanges d'idées avec plusieurs savants étrangers, à la Conférence de Washington, l'année dernière, M. G. Bertrand a proposé une nouvelle simplification (4).

Cette proposition, adoptée tout récemment à la Conférence internationale de Nomenclature de Chimie biologique,

à Varsovie, consiste à n'adopter des mots « glucoses » et « glucosides », employés comme termes génériques, que les désinences « oses et « osides ». Les glucides sont alors divisés en oses et osides et ces derniers en holosides et hétérosides.

La classification des glucides se présente aujourd'hui de la façon suivante :



A partir de là, on retombe dans la nomenclature habituelle, les oses, étant divisés, par exemple, en aldoses et céto-ses, les holosides en réducteurs et non réducteurs.

Voici la correspondance des noms nouveaux et des noms anciens :

<i>Noms nouveaux</i>	<i>Noms anciens</i>
Glucides	Hydrates de carbone, substances hydrocarbonées, hydrocarbones.
Oses	Glucoses, monoses, monosaccharides.
Osides	Glucosides.
Holosides	Saccharides, polyoses, sucres hydrolysables.
Hétérosides	Hétéroglucosides, glucosides.

Dans la description du travail que je présente, je me suis conformé avec joie à cette nomenclature nouvelle, si habilement conçue. Elle jette, en effet, avec une étonnante simpli-

cité, une clarté rayonnante sur ce chapitre de la Chimie biologique, dont le progrès et le développement étaient menacés par l'emploi confus des termes capricieux de jadis.

Cet avant-propos m'a paru nécessaire pour aider la compréhension des termes employés dans la thèse, et en faciliter la lecture.

PREMIÈRE THÈSE

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE HISTORIQUE

A) CONSTITUTION DE LA MANNO-CELLULOSE

Les « mannosides » désignés, avant les décisions de la Conférence internationale de nomenclature de Chimie biologique, sous le nom de « mannanes », sont des polyholosides (1), formés d'un nombre variable de molécules de mannose associées entre elles.

Lorsqu'ils possèdent un poids moléculaire très élevé, c'est-à-dire lorsqu'ils renferment, dans leur molécule, plusieurs groupements mannosiques, les mannosides prennent le nom de « polymannosides ».

Certains polymannosides, en particulier, ceux que l'on retrouve dans le bois des gymnospermes et dans les graines du phytelephas macrocarpa ont reçu et conservent encore le nom de « manno-cellulose » à cause des grandes analogies de caractères qu'ils présentent avec la cellulose ordinaire.

Les termes de « polymannosides » et de « manno-cellulose » seront donc, au cours de cette étude, indifféremment employés pour indiquer la substance, qui, faisant l'objet de mes recherches, est retirée de l'ivoire végétal.

Les mannosides n'avaient pu, avant ces dernières années, être isolés à l'état pur. Mais leur existence, dans la nature, est

(1) Autrefois : polysaccharides.

depuis longtemps démontrée par ce fait que nombre d'organes végétaux fournissent du mannose lorsqu'ils sont soumis à l'hydrolyse sulfurique ou chlorhydrique. C'est ainsi que Löw et Ischii remarquent la présence de mannosides dans la racine d'igname (25).

Hessenland (17), en 1897, observe què la gomme de levure, soluble dans l'eau, et précipitée par l'alcool, fournit à l'hydrolyse, une quantité abondante de mannose en même temps qu'un peu de dextrose.

On décèle aussi des mannosides dans les graines. On en trouve dans la noix de coco, la noix vomique, la graine de café, de caroubier, de sésame, d'allium cepa, de l'asparagus officinalis, d'iris pseudaconis, etc... (30).

Les polymannosides, de constitution analogue à celle de la cellulose, sont connus aussi depuis plusieurs années.

M. G. Bertrand (2), en 1892, étudiant la composition immédiate des tissus ligneux, reconnaît que la cellulose, chez les gymnospermes, est imprégnée de vasculose, de lignine, et d'une substance insoluble, associée à une petite quantité de galactoside, fournissant à l'hydrolyse, du mannose. La même année, J.-B. Lindsey et B. Tollens (24) remarquent la présence du mannose dans les produits d'hydrolyse acide de la liqueur bisulfite servant à la cuisson du bois.

Johnson, en 1896, isole une manno-cellulose presque pure de la « cellulose de réserve » du *phytelephas macrocarpa* (22), (29).

Polymannosides du phytelephas macrocarpa. — De tous les polymannosides connus, celui qui attira spécialement l'attention des chimistes, se trouve à l'état de manno-cellulose dans les graines du *phytelephas macrocarpa*. Certains auteurs ont extrait de ces graines, par des techniques variables, des

polymannosides à poids moléculaire très élevé et répondant à la formule $(C^6H^{10}O^5)^n$.

Pour y parvenir, Johnson fait macérer, dans de la soude à 5 %, des sciures de corozo. Il précipite ensuite la liqueur sodique décantée, par l'alcool, et recueille une poudre blanche, amorphe, dont la composition élémentaire correspond à la formule $(C^6H^{10}O^5)^n$ et dont l'hydrolyse fournit exclusivement du mannose.

Plus tard, Baker et Pope (1), extraient, de l'ivoire végétal, par une méthode un peu différente, un polyholoside qu'ils appellent « lévulo-mannane ». Pour cela, ils précipitent la liqueur de macération sodique par la liqueur cupro-alcaline; le composé cuivrique, lavé et séché, est traité par de l'acide chlorhydrique. La substance s'y dissout d'abord; puis au bout de quelques minutes, un abondant précipité blanc apparaît. Celui-ci est recueilli, lavé à l'eau distillée froide, puis à de l'eau distillée bouillante, et séché à 110°. Ces auteurs lui attribuent la même formule chimique que Johnson. Ce composé, hydrolysé, fournit du mannose dans la proportion de 90 % en calculant par la phénylhydrazone, cependant que son pouvoir rotatoire en solution alcaline, laisse prévoir le chiffre de 95 %. Baker et Pope admettent l'existence du lévulose comme autre produit d'hydrolyse.

Fringsheim et Seifert (28), dans un travail analogue, retirent le polymannoside de la solution sodique par neutralisation acétique. La poudre qui se précipite est lavée à l'eau d'abord et à l'alcool ensuite. Son hydrolyse ménagée et son traitement subséquent à la phénylhydrazine conduisent à la formation de dérivé mannosique et aussi de dérivés probables de dimannoside et de tri-mannoside.

Récemment, Patterson (26), envisageant l'étude de la

constitution chimique des polymannosides, isole, des sciures d'ivoire végétal, un polyholoside de poids moléculaire élevé, relativement pur. Pour cela, il fait subir à la matière première un traitement préalable, susceptible de la débarrasser des dérivés étrangers, pentosiques ou glucosiques. Le corozo, finement tamisé, est mis à macérer dans une solution de soude à 10 %. La liqueur de cete première macération, qui d'après l'auteur, retiendrait les pentosholosides (autrefois « pentosanes ») remarqués par Iwanoff (21) ainsi que la « lévulomannane » de Baker et Pope, est rejetée. La pulpe, soigneusement lavée à l'eau distillée est ensuite épuisée par une solution de soude à 20 %. Le polymannoside, recueilli alors par précipitation alcoolique, donne à l'hydrolyse, du mannose, dont Patterson parvient à faire cristalliser 80 % de la quantité théorique. Il est impossible à l'auteur de déceler la présence d'un autre sucre.

La méthylation du polymannoside fournit à Patterson des observations intéressantes. Considérant entre autres, le fait que le triméthylmannoside, par hydrolyse, conduit au triméthylmannose et non à un mélange de diméthylmannose et de triméthylmannose, il conclut que chaque molécule d'hexose perd deux radicaux « OH » pour constituer le polyholoside, et laisse les trois autres libres. Cependant, les résultats sont incapables d'établir, d'une façon absolue, la constitution du mannoside puisqu'on ne sait pas encore si le triméthylmannose obtenu est sous un seul type, ou s'il est constitué d'un mélange d'isomères.

Les travaux qui précèdent apportent, sans nul doute, à nos connaissances sur la chimie de la manno-cellulose, une documentation assez importante. L'isolement, en particulier, de polymannosides exempts de dérivés sucrés autres que le

mannose ; les observations sur les caractères des dérivés méthylés par Patterson ; les rapprochements que l'on peut effectuer déjà avec la cellulose ordinaire, sont autant de données utiles à la solution du vaste problème.

Toutefois, à l'heure actuelle, on ne saurait élaborer quelque hypothèse sur la constitution chimique de la manno-cellulose, car il est évident que tous les chimistes cités plus haut ne se sont pas trouvés en présence d'un polymannoside unique. Les différences de solubilités des divers produits envisagés suffisent pour indiquer qu'ils ont eu affaire à des substances différentes. A chacune d'elles, peut correspondre un mannoside ou un polymannoside constitué d'un nombre plus ou moins grand de molécules associées de mannose.

La majeure partie des recherches effectuées jusqu'ici, n'ayant d'ailleurs pas eu pour but particulier l'étude des polymannosides, il serait prématuré de formuler, sur des données accessoires, des théories sur la nature intime de ces complexes.

B) PRODUITS D'HYDROLYSE DE LA MANNO-CELLULOSE

1° HYDROLYSE TOTALE :

Le mannose d. est l'ose principal que l'on retrouve dans les produits d'hydrolyse totale de la manno-cellulose. Il cristallise facilement de son sirop.

Le fructose et même l'arabinose semblent parfois avoir été entrevus, en très petite quantité, mais toujours à l'état d'osazone, et sans qu'on ait pu les faire cristalliser.

Le mannose d. ou hexanepentalol. — Le mannose d. est l'aldose de la d. mannite. Il existe dans la nature, mais surtout à l'état de polymannoside.

Le mannose est d'abord retiré par E. Fischer (10) de l'ancien mannitose de Gorup-Besanez (16) qui se forme par l'oxydation de la mannite et dans lequel Dafert (7) avait déjà signalé la présence du lévulose.

Presque simultanément, Gans et Tollens (15) l'extraient du mucilage des tubercules de salep et décrit sous le nom d'isomannitose.

Enfin Reiss (20) l'obtient par l'hydrolyse de la cellulose de réserve ou « séminine » des noix du phytelephas macrocarpa. Il le considère alors comme un sucre nouveau, voisin du mannose, et pour lui rappeler son origine, lui donne le nom de « séminose. »

E. Fischer et Hirschberger (12), en 1889, comparent tous ces corps entre eux. A la suite de l'examen des principaux caractères de la « séminose » de Reiss, trouvés identiques à

ceux du mannose retiré de la lactone d. mannonique par l'algalgème de sodium, ils arrivent à conclure que la séminose n'est autre que le mannose d.

Le mannose est, depuis, trouvé en même temps que le galactose, le plus souvent à l'état de polyholoside ou d'hétéroside (autrefois « glucosides »), dans un grand nombre de plantes, et en particulier de gymnospermes (2) (8) (32) (33). Bourquelot (34) le retrouve par hydrolyse biologique du corozo.

Préparation du mannose d. du phytelephas macrocarpa

On utilise, comme matière première, les sciures de noix de corozo. Ces sciures peuvent être hydrolysées directement, ou bien être préalablement débarrassées de substances étrangères aux polymannosides.

Pour préparer le mannose par hydrolyse directe, on opère comme suit :

La sciure d'ivoire végétal, aussi finement tamisée que possible, est ajoutée à deux fois son poids d'une solution d'acide chlorhydrique ou sulfurique à 5 %, que l'on porte ensuite à l'ébullition pendant quatre heures. Au bout de ce temps, la solution est refroidie, et la liqueur filtrée. La pulpe résiduelle est lavée avec un peu d'eau chaude, puis passée à la presse. des eaux de lavage sont ajoutées au filtrat.

Les solutions réunies sont neutralisées par du carbonate de baryum, décolorées au noir animal, filtrées de nouveau, puis concentrées dans le vide jusqu'à sirop.

On peut, de ce sirop, isoler le mannose par l'acétate de phénylhydrazine; la mannose-phénylhydrazone qui précipite à froid étant ensuite décomposée par HCl, comme le préconisent E. Fischer et Hirschberger (11) ou simplement par l'aldéhyde benzoïque suivant la méthode générale indiquée

par Hirzfeld. C'est en opérant suivant cette dernière méthode que Ekinstein (8) a réussi à faire cristalliser pour la première fois, le mannose que l'on considérait auparavant comme sirupeux et amorphe.

Un autre procédé de cristallisation consiste simplement à amorcer celle-ci en plongeant dans le sirop un petit cristal de mannose. Hudson et Sawyer (18) conseillent, en outre, pour l'activer, d'ajouter au sirop son volume d'acide acétique glacial.

Fischer et Hirschberger ont pu recueillir en mannose jusqu'à 33 % du poids de la matière première. Iwanoff est parvenu à en récolter 37 % (21).

J'ai atteint, en employant la méthode de cristallisation directe du sirop, et en tenant compte de la modification de Hudson et Sawyer, le chiffre de 35 %.

On peut aussi obtenir le mannose en hydrolysant, non pas l'ivoire végétal, mais les polymannosides retirés par macération sodique et précipitation subséquente par l'alcool ou par l'acide acétique. En opérant ainsi, on arrive à des rendements plus satisfaisants.

Propriétés. — Le mannose se présente sous la forme de petits cristaux anhydres fondant à 132° . Cent parties d'eau en dissolvent 2,48 à 17° . Il possède une saveur sucrée un peu amère.

En solution fraîche, il est lévogyre; le degré de déviation diminue, à mesure que la température augmente. Il prend bientôt le signe contraire, pour se fixer à $+ 14^{\circ} 25'$ en solution aqueuse (9). Le phénomène de multitrotation s'accélère avec l'élévation de température. Hudson et Sawyer, en étudiant ce phénomène à diverses températures depuis 0° jusqu'à 45° , observent que, pour chaque augmentation de 10° ,

le coefficient d'accroissement est de 2,6. La présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique dans la solution, active considérablement la vitesse de déviation.

Le mannose possède exactement les mêmes propriétés chimiques que le glucose; la différence la plus curieuse que l'on puisse signaler entre ces deux corps, est l'inégale stabilité de leur produit d'oxydation. L'acide mannosaccharique se décompose, en effet, au contact des bases, tandis que l'acide saccharique ordinaire forme des sels parfaitement définis, remarquablement stables et caractéristiques.

Le mannose est très facile à reconnaître, même en présence d'autres sucres, par l'insolubilité presque complète de sa phénylhydrazone, et la facilité avec laquelle ce dernier produit se transforme en phénylglucosazone, sous l'influence de l'acétate de phénylhydrazine à l'ébullition.

De cette variété de mannose, Hudson et Yanovsky (19) et plus tard Levene (23) distinguent deux isomères stéréochimiques, les formes α et β que ce dernier auteur parvient à séparer nettement par différents modes particuliers de cristallisation.

Fructose ou Lévulose. — Bakér et Pope (1), en étudiant les produits d'hydrolyse de l'ivoire végétal, constatent la présence d'un sucre lévogyre dont l'osazone, fondant à 206° , fut identifiée comme étant la phénylglucosazone.

Les sciures d'ivoire végétal furent hydrolysées en solution sulfurique à 2 %, portée à l'ébullition durant une heure et demie. La liqueur, alors filtrée, décolorée au noir animal, est concentrée jusqu'à consistance sirupeuse. Ce sirop, traité par l'acétate de phénylhydrazine, fournit un abondant précipité de mannose-phénylhydrazone; la solution-mère traitée par l'aldéhyde benzoïque conduit à l'isolement d'un autre

sucré, lequel, comme le lévulose, donne avec la résorcine en milieu chlorhydrique, une belle coloration rouge grenat.

La proportion de ce sucre, qu'il est impossible de faire cristalliser, n'est pas supérieure à 10 % du sirop total.

Arabinose. — Iwanoff (21) entrevoit, parmi les produits d'hydrolyse des graines du *phytelephas macrocarpa*, une petite quantité d'arabinose. Ce pentose, dont l'identification ne s'est opérée que sur les dérivés, n'a pu être complètement isolé.

2° HYDROLYSE PARTIELLE :

Polyholosides entrevus. — Pringsheim (28), dans une étude sur l'hydrolyse biologique de l'ivoire végétal, observe la formation d'un ose et d'un triholoside qu'il suppose être un trimannoside. Ce dernier est caractérisé par la phénylosazone. Il subit, avec la plupart des levures une fermentation complète. Une levure particulière, qui est cependant inactive, sert à l'isoler du mélange avec l'ose qui l'accompagne.

L'émulsine l'hydrolyse lentement en un mélange de mono et de diholoside. Aucun des polyholosides entrevus, n'étant cristallisable, il fut impossible à l'auteur d'en déterminer les caractères physiques et chimiques.

Le même auteur, en collaboration avec Seifert (29) essaient d'isoler, du polymannoside retiré de l'ivoire végétal, des sucres supérieurs. Par acétolyse en milieu sulfurique, ils obtiennent une poudre blanche, non hygroscopique, dont l'hydrolyse et le traitement subséquent par la phénylhydrazine, fournissent un mélange de glucosazone, mannosazone, et d'osazone de di et de triholoside, mais leurs tentatives pour faire cristalliser les holosides, n'ont pas de succès.

Il résulte de cet ensemble de faits, qu'au moment où nous

entreprenons nos recherches, sur l'hydrolyse partielle de la manno-cellulose, aucun auteur n'est parvenu à caractériser d'une façon absolue, ni à isoler complètement de leur mélange, des sucres intermédiaires de la manno-cellulose et de son produit d'hydrolyse totale, le mannose.

DEUXIÈME PARTIE

RECHERCHES PERSONNELLES

Mes recherches ont consisté à acétolyser l'ivoire végétal ou les polymannosides que j'ai pu en retirer, et à isoler, des produits de saponification de ces acétines, un ou plusieurs sucres polymères du mannose. Ces derniers, qui ont cristallisé, furent ensuite purifiés et caractérisés.

Cette méthode de dégradation, par l'acétolyse, des polyholosides à poids moléculaire élevés, s'est montrée déjà très féconde dans le cas de la cellulose ordinaire.

Le principe en fut indiqué par Franchimont (14), en 1879. Elle a permis, en effet, à Skraup et König (31) d'isoler le cellose; et c'est en opérant sur les eaux-mères de cristallisation des acétines du cellose, que M. G. Bertrand et Mlle Benoist (5), (6), réussissent à faire cristalliser le procellose.

Appliquée à la manno-cellulose, la méthode par acétolyse conduit Pringsheim et Seifert à la formation de dérivés de diholoside et de triholoside (28).

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DU SIROP

A) POLYMANNOSIDES :

Préparation du corozo. — Un kilo de corozo (sciures) finement moulu, est versé dans une terrine, mis à macérer, durant une heure, dans cinq litres d'eau distillée tiède contenant 1 % d'acide chlorhydrique. Le pulpe s'entasse dans le fond de la terrine, tandis que les poussières et les autres impuretés surnagent ou restent en suspension dans le liquide. Les sels minéraux présents se dissolvent dans la solution acide. On décante ensuite la liqueur, et la matière est soigneusement lavée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à ce que celle-ci coule parfaitement limpide et exempte de traces d'acide. Ainsi nettoyé et déminéralisé, le corozo est essoré et séché à l'étuve à 60°.

Isolement des polymannosides. — Pour isoler les polymannosides de l'ivoire végétal, celui-ci, préparé comme il est indiqué plus haut, est additionné, suivant la technique de Pringsheim et Seifert (28) de dix fois son poids d'une solution de soude à 5 %. Le mélange est laissé en contact deux jours, et agité de temps en temps. Au bout de ce temps, la liqueur est décantée et neutralisée exactement par de l'acide acétique à 50 %. Les mannosides se précipitent. Mais cette première récolte, qui entraîne aussi des débris organiques et probablement des dérivés étrangers, prend un aspect grisâtre et est mise de côté.

Une série d'extractions sont opérées successivement de la même façon, jusqu'à épuisement de la matière. Chaque portion recueillie, est lavée à l'eau distillée d'abord, tant qu'elle contient des cendres alcalines, puis à l'alcool à 95° et séchée à l'étuve à 40°. A partir de la seconde extraction, les polymannosides précipités sont parfaitement blancs. Cette récolte et les suivantes sont réunies. Elles serviront à préparer les acétines.

Les rendements en polymannosides ont pu atteindre plus de 40 % du poids de la matière première, pour huit épaissements. Le poids de chacun d'eux, va s'accroissant vers un maximum, qui est atteint au quatrième épuisement, puis décroît pour devenir à peu près nul à la huitième extraction.

*Rendements en polymannosides par le traitement
de 1.200 grammes de corozo*

1 ^{re} récolte	20 grammes	5 ^e récolte	80 grammes
2 ^e récolte	65 »	6 ^e récolte	62 »
3 ^e récolte	100 »	7 ^e récolte	27 »
4 ^e récolte	125 »	8 ^e récolte	15 »

B) ACÉTOLYSE DES POLYMANNOSIDES ET DU COROZO :

Cette opération s'effectue, comme l'a indiqué Franchimont (13), en présence d'acide sulfurique, qui joue le rôle d'hydrolysant et de catalyseur.

Acétolyse des polymannosides. — Un certain nombre d'essais préliminaires, dans lesquels j'ai varié tour à tour la concentration sulfurique, le temps de contact, ou la température de la réaction, furent réalisés dans le but d'obtenir, en acétines, un maximum de qualité et de rendement.

Des expériences m'ont démontré, que pour un temps de

contact donné, le rendement, en acétines, est le plus abondant avec un mélange acétolysant à 5 % d'acide sulfurique. Le temps de réaction, directement lié à la température, est le plus court, pour une chaleur plus élevée. D'autre part, la qualité du produit acétylé, qui demeure aussi fonction de la chaleur de réaction, est d'autant meilleure que la température est plus basse.

Eu égard à toutes ces considérations, j'ai cru devoir adopter la technique suivante :

Cinq grammes de polymannosides préalablement pulvérisés et tamisés, sont versés dans un mélange de 20 cc. d'anhydride acétique (distillant à 135°-140°) et de un cc. d'acide sulfurique pur. La température s'élève vers 90°. La dissolution s'effectue rapidement; elle est à peu près complète au bout d'une minute et demie de contact. A ce moment le sirop est versé, en un mince filet, dans une terrine contenant 500 cc. d'eau distillée maintenue en agitation. Les acétines s'y précipitent sous forme de poudre blanche ou légèrement jaunâtre, selon le degré plus ou moins poussé de l'acétolyse. Elles sont ensuite lavées à l'eau distillée tant que les eaux de lavage présentent une réaction acide, puis séchées à l'étuve à 40°.

Le rendement est de 70 % à 80 % de celui prévu par la théorie. Cinq grammes de polymannosides fournissent environ neuf grammes d'acétines.

Essais d'acétolyse pratiqués sur le corozo. — Au lieu d'opérer sur le produit d'extraction à la soude, on peut acétolyser directement le produit brut, lavé, séché et tamisé.

En modifiant plus ou moins, les proportions d'acide sulfurique, le temps d'hydrolyse ou la température, il serait possible, théoriquement de recueillir des acétines analogues à celles qui sont obtenues en partant des polymannosides.

Toutefois, des essais effectués en ce sens, démontrent, par la médiocrité des résultats, l'infériorité de ce procédé sur celui qui consiste à agir sur le produit de macération sodique (Tableaux I et II).

Essais d'Acétolyse sur Corozo

TABLEAU I

Essais	POIDS matière première	Matière attaquée	Tempé- rature	Temps	H ₂ SO ₄ 0/0 volume	Poids acétine brute	Acétine recristal- lisée	Acétine re- cristallisée — matière première
I	5	2,8	100°105°	3'	5	4,5	2,5	0,68
II	5	2,2	»	»	10	2,5	0,50	0,16
III	5	1,3	»	»	15	1,8	0,4	0,11
IV	15	4,8	»	4'	5	15 0	5,2	0,51
V	15	3,0	»	4'	»	13,5	3,5	0,30
VI	15	2,7	»	5'	»	14,2	3,7	0,30
VII	15	9,1	80°	3'	»	12 3	4,1	0,69
VIII	15	8,0	90°	»	»	13,0	4,3	0,62
IX	15	6,5	110°	»	»	14,4	4,4	0,52
X	150	50	100°	»	»	163	67,0	0,67

Essais d'Acétolyse sur Polymannosides

TABLEAU II

Essais	POIDS de poliman- nosides	Tempé- rature	Temps	H ₂ SO ₄ 0/0 volume	Poids Acétine brute	Acétine recristal- lisée	Acétine recristallisée — polymannoside
I	5	90°	1,5	5	8,5	4 2	0,84
II	10	»	1,5	»	18	8,5	0,85
III	15	»	1,5	»	26,5	13,4	0,89

Tant au point de vue quantitatif que qualitatif, les acétines du corozo sont inférieures aux acétines des polymanosides. Chez les premières, fortement colorées en jaune, riches en composé mannosique, l'attaque, d'ailleurs très difficile à contrôler, se porte irrégulièrement sur les parcelles de gros-seurs toujours variées d'ivoire végétal, tandis que les secondes, généralement blanches, sont produites sans décomposition brutale, ni hydrolyse complète.

Recristallisation des acétines du corozo. — Les acétines du corozo, constituées par un mélange très complexe de dérivés, doivent subir, avant d'être saponifiées, un premier fractionnement. Une recristallisation, dans l'alcool bouillant, ayant pour effet d'éliminer les dérivés inférieurs, débarrasse en partie, ce mélange, des impuretés qu'il contient.

J'ai suivi, pour les différentes recristallisations d'acétines brutes, les détails de la technique suivante :

Deux cent cinquante grammes d'acétines brutes sont versés dans un ballon contenant le même poids d'alcool à 95°. Le mélange est porté à l'ébullition au bain-marie sous un réfrigérant ascendant, pendant quelques minutes. Quand toute la matière est dissoute, la solution est retirée et filtrée chaude sous pression réduite. Le filtrat est additionné d'une quantité d'eau suffisante à diluer l'alcool jusqu'à 75°, et laissé au repos, vingt-quatre heures.

Les acétines qui sont alors déposées, sont essorées, lavées une fois à l'alcool à 75° et mises à sécher.

Il a été possible, en opérant de cette façon, de faire recristalliser jusqu'à 50 % du poids du produit brut.

Cette opération de recristallisation, apparaît inutile, s'il s'agit des acétines provenant des polymannosides; celles-là, bien que n'étant pas chimiquement pures, sont au moins

exemptes de produits colorés, et de décomposition brutale. En ce cas, le fractionnement des divers constituants est suffisamment assuré, par les épuisements alcooliques des sirops régénérés.

C) SAPONIFICATION DES ACÉTINES ET ISOLEMENT DU SIROP :

Vingt-cinq grammes d'acétines finement pulvérisées furent versés peu à peu dans 100 cc. d'une solution alcoolique de potasse à 30 %, refroidie vers 15° ou 20°. La décomposition qui se manifeste par une légère élévation de la température, se fait instantanément. Il faut éviter, en trempant le verre à pied dans une cuvette d'eau froide, l'échauffement de la solution au-dessus de 25° ou 30°. La réaction est terminée lorsque la température de la solution est constante. Le sucre se sépare sous forme de dérivé potassique, formant un précipité jaunâtre, plus ou moins pulvérulent. Le liquide alcalin est décanté, et le précipité, que l'on recueille sur un entonnoir de Buchner, est lavé deux fois, par décantation, avec de l'alcool à 95°.

On le dissout alors dans la plus petite quantité d'eau tiède. La dissolution est assez lente à se faire. Au fur et à mesure de sa formation, il est bon d'ajouter un peu d'acide perchlorique afin de diminuer l'alcalinité de la liqueur qui pourrait provoquer une décomposition du sucre. Lorsque la dissolution est complète, on achève la séparation de la potasse en la précipitant par l'acide perchlorique. On abandonne au repos pendant vingt-quatre heures en ajoutant un demi-volume d'alcool environ pour faciliter la cristallisation du perchlorate. Il ne reste plus qu'à filtrer à la trompe pour recueillir le liquide.

La solution est concentrée ensuite par distillation dans le vide. Pour permettre une plus complète cristallisation du per-

chlorate, dont la présence gêne beaucoup la cristallisation des sucres, la distillation est arrêtée lorsque le liquide est encore assez fluide; celui-ci est additionné d'une petite quantité d'alcool et abandonné à lui-même pendant quelques heures. On observe généralement, dans le fond du ballon, un dépôt abondant de petits cristaux très brillants de perchlorate de potassium qui sont séparés par essorage à la trompe. La distillation est alors reprise jusqu'à dessèchement presque complet ou sirop très épais. Le poids du sirop obtenu est d'environ 15 %, celui du corozo dont il dérive.

Saponification des eaux-mères alcooliques de recristallisation. — On opère sur 500 cc. de liqueur dont la concentration ne doit pas être inférieure à 20 %. Le liquide est versé dans un ballon et additionné d'une solution alcoolique de potasse à 30 %, tant qu'il se forme un précipité, 150 à 175 cc. suffisent. La potasse doit être versée par petites portions en agitant sans cesse pour éviter un échauffement trop intense. Le ballon est maintenu au-dessous de 25° ou 30°, en faisant couler un courant d'eau froide contre sa paroi extérieure. Le dérivé potassique formé, adhère contre les parois. Quand la précipitation est achevée la liqueur alcaline est décantée, et le précipité, traité comme dans le cas des acétines.

CHAPITRE II

ISOLEMENT DES NOUVEAUX CORPS

A) TRAITEMENT DES SIROPS :

Des essais, faits sur une petite portion de sirop, ont montré qu'il est réducteur, et que son pouvoir réducteur augmente après hydrolyse. Il doit contenir un mélange de divers produits d'hydrolyse incomplète de la manno-cellulose, ainsi que du mannose et un peu de perchlorate dont il est très difficile de se débarrasser par les opérations précédentes.

Pour séparer ces divers corps dont les solubilités dans l'alcool sont certainement différentes, une série d'épuisements fut pratiquée sur le sirop à l'ébullition, par de l'alcool fort d'abord, puis par de l'alcool d'un titre inférieur.

La plus grande partie du perchlorate, le mannose et une partie des produits inférieurs, passent en solution dans l'alcool fort; à mesure que ces derniers sucres sont enlevés, le sirop devient de moins en moins soluble. Après le quatrième épuisement, l'augmentation du pouvoir réducteur, après hydrolyse, ainsi que la diminution de la concentration en matière dissoute, étaient arrivées à un degré tel, qu'il était permis de conclure à l'existence d'un corps réducteur, hydrolysable, insoluble dans l'alcool fort.

Afin d'isoler ce corps et de le faire cristalliser, le sirop fut, à ce moment, épuisé par de l'alcool à titre plus faible.

Chacune de ces opérations fut effectué de la façon suivante :

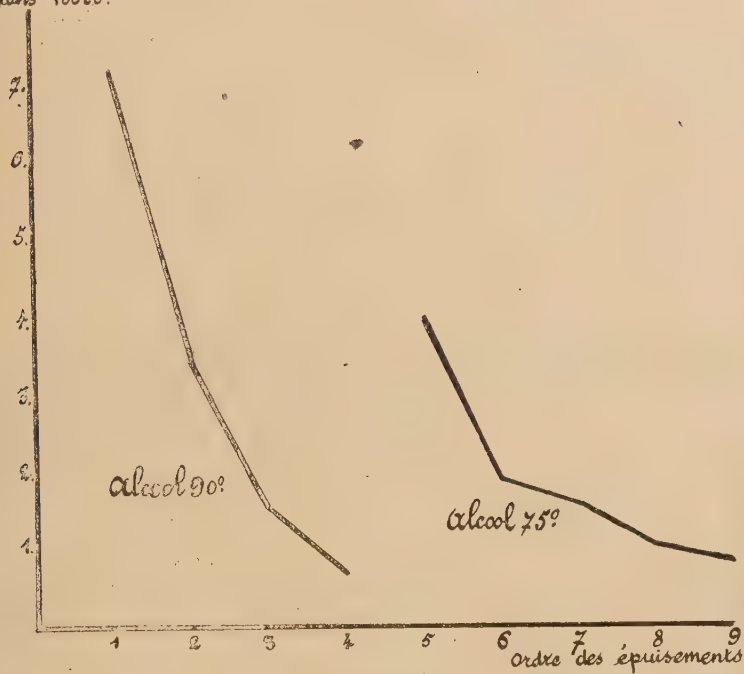
Épuisements par de l'alcool à 90°. — Le sirop, légèrement chauffé au bain-marie, est additionné d'une quantité d'alcool à 95° bouillant, suffisante à rendre le volume total du mélange à 90°. L'alcool est ajouté peu à peu, le mélange étant, à chaque addition, rigoureusement agité. La solution, abandonnée au repos pendant vingt-quatre heures laisse déposer la matière insoluble ; le liquide limpide surnageant est décanté dans un matras et mis à cristalliser. S'il se trouble, pendant l'opération, il est chauffé légèrement au bain-marie de façon à ce qu'il ne se dépose pas, dans le matras, de gouttelettes de sirop qui gêneraient la cristallisation du sucre.

Le résidu est repris par un peu d'eau, et de nouveau épuisé par de l'alcool de même titre. Le traitement se répète jusqu'à ce que la concentration en matière dissoute soit à peu près nulle.

Épuisements par de l'alcool à 75°. — La matière sucrée, insoluble dans l'alcool à 90°, est dissoute dans son poids d'eau chaude, et trois volumes d'alcool à 95° bouillant, sont peu à peu ajoutés. Une masse gélatineuse se sépare, par refroidissement, et la liqueur limpide est abandonnée, à la cristallisation, comme aux épuisements précédents.

Épuisement du sirop des eaux-mères d'acétines recristallisées. — Les déterminations faites sur les épuisements par de l'alcool à 90°, ainsi que sur ceux par l'alcool à 75°, montrent que la solubilité qui était d'abord très grande, diminue, tandis que le rapport des pouvoirs réducteurs augmente, au contraire, rapidement (courbe I).

Solubilité
grs dans 100cc.



Courbe I

Quatre épuisements ont été faits par de l'alcool à 90°, et cinq par de l'alcool à 75°.

Les premiers épuisements sont, de toute évidence, très riches en mannose et en produits inférieurs; les derniers contiennent des complexes très hydrolysables.

Après le cinquième épuisement à l'alcool à 75°, le sirop, qui était complètement déshydraté, formait une poudre dont l'indice de réduction était très élevé. Ce résidu, constitué probablement en dextrines ou en complexes incristallisables, fut mis de côté.

Les résultats des déterminations d'extrait sec, et d'indice de réduction sur chaque épuisement sont figurés sur le tableau suivant :

TABLEAU III

EPUISEMENTS	EXTRAIT SEC % DE LA SOLUTION	RAPPORT DES POUVOIRS RÉDUCTEURS après/avant hydrolyse
I (alcool 90°)	7,2	1,0
II	3,6	1,2
III	1,5	2,2
IV	0,66	3,0
V (alcool 75°)	4,0	3,5
VI	1,94	4,2
VII	1,6	5,1
VIII	1,1	6,6
IX	0,9	7,5

Épuisement du sirop provenant des acétines recristallisées. — Traité de la même façon, ce sirop était aussi épuisé après le 4^e épuisement par de l'alcool à 90°. Cinq épuisements

par de l'alcool à 75° ont réduit ensuite la solubilité à environ 0,5 %. Un résidu, à indice de réduction très élevé, analogue au résidu du sirop d'eaux-mères, fut réuni à ce dernier et laissé de côté.

Les divers essais, opérés sur chaque épuisement, indiquent que les produits dissous sont analogues à ceux des sirops d'eaux-mères. Toutefois, la teneur en sucres supérieurs est ici plus grande, tandis que le mannose est en quantité comparativement plus faible.

Tous les épaissements, sauf le premier, qui est légèrement jaunâtre, sont à peu près exempts de coloration.

Les déterminations pour chacun des épaissements ont donné les chiffres suivants :

TABLEAU IV

ÉPUISEMENTS	CONCENTRATION g/o DE LA SOLUTION	RÉDUCTION ap./av.
I (90°)	4,0	1,3
II	2,2	2,4
III	0,9	3,0
IV	0,4	3,5
V (75°)	2,1	3,6
VI	1,7	3,8
VII	1,4	5,0
VIII	1,0	5,4
IX	0,54	6,8
Résidu		7,4

Épuisement du sirop provenant des acétines brutes. —

Ce sirop, provenant de la saponification d'acétines parfaitement blanches, obtenues en partant des polymannosides, est

suffisamment pur, pour posséder, après le quatrième épuisement, un indice de réduction = 3,5. Ses caractères sont identiques à ceux du sirop précédent. Le tableau V donne les détails des indices déterminés sur chacun des épuisements. La courbe II indique les valeurs comparées de ses rapports après avant hydrolyse avec ceux du sirop d'acétines recristallisées.

Il est facile de constater, à la lecture de cette courbe, que les acétines brutes provenant de l'acétolyse des polymannosides, fournissent un sirop dont les caractères sont, au moins équivalents à ceux du sirop provenant des acétines recristallisées du corozo.

Les épuisements ont été faits sur 350 grammes de sirop. Il y eut, en tout, neuf fractionnements, dont 6 par de l'alcool à 90°, et 3 par de l'alcool à 75° (Tableau V).

TABLEAU V.

ÉPUISEMENTS	Concentration 0/0	POUVOIR RÉDUCTEUR (0,050 m. s.)		
		avant hydrolyse millig. Cu	après hydrolyse	
			millig. Cu	Ap./Av.
I (alcool 90°)	6,0	47,2	50,0	1,07
II	4,3	28,1	47,8	1,7
III	2,1	11,8	40,1	3,4
IV	1,8	11,4	38,7	3,4
V	1,2	10,5	35,7	3,4
VI	0,6	13,7	75,3	5,5
VII (alcool 75°)	1,92	12,6	73,1	5,8
VIII	1,74	12,7	63,5	5,0
IX	1,14	5,0	38,0	7,6

Valeur du
rapport ap. hydrolyse

7

6

5

4

3

2

1

--- Sirop d'acétines racristallisées (corozo)
— Sirop d'acétines brutes (polymannosides)

1

2

3

4

5

6

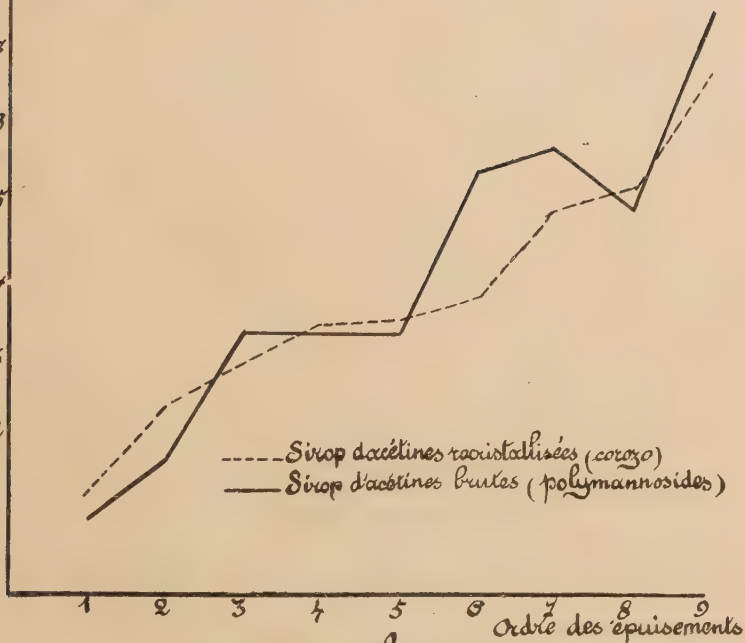
7

8

9

Ordre des épaissements

Courbe II



B) CRISTALLISATION :

Après des temps variables, la plupart des épuisements ont commencé à cristalliser. Au bout de six semaines, les dépôts ne paraissant plus augmenter, tous les cristaux ont été recueillis, en les lavant avec de l'alcool à titre un peu inférieur à celui de la solution mère et les séchant dans le vide. Chaque dépôt de cristallisation a été examiné séparément; une petite partie était d'abord brûlée sur une lame de platine, pour voir si elle contenait du perchlorate de potassium, facile à caractériser par sa flamme; son pouvoir réducteur, avant et après hydrolyse, ainsi que son point de fusion étaient déterminés, afin de pouvoir, s'il y a lieu de le faire, réunir plusieurs portions pour la purification.

Voici les résultats obtenus pour les dépôts cristallisés dans chaque concentration d'alcool.

Cristallisation dans l'alcool à 90°. — Les cristaux des premiers épuisements, en général colorés, formaient une croûte assez épaisse, et contenaient beaucoup de perchlorate.

Les épuisements suivants ont laissé déposer des sphéro-cristaux, formés de petites aiguilles agglomérées, dont le point de fusion varie entre 230° et 250°. Le pouvoir réducteur augmente de plus de 3 fois, 5 par hydrolyse. L'écart relativement petit entre les points de fusions de chacune des portions ainsi que leur rapport de réduction très voisins, nous indiquent qu'elles doivent contenir une substance identique, et peuvent être réunies pour être purifiées.

En résumé, aucune substance pure n'a été isolée de l'alcool à 95° qui doit, en outre, retenir en dissolution tout le mannose. Presque tous les cristaux recueillis contenaient du perchlorate.

Cristallisation dans l'alcool à 75°. — La cristallisation était régulière, sauf dans le premier épuisement où elle était très faible. Les cristaux, toujours agglomérés en sphéro-cristaux accusent cette fois des propriétés nettement différentes de celles des portions précédentes. Ils ont comme point de fusion de 268° à 272° et leur pouvoir réducteur, après hydrolyse est de plus de cinq fois celui d'avant hydrolyse.

Il était déjà facile de prévoir l'existence de deux substances par la simple considération des indices de réduction successifs des divers épuisements. Il y a, en effet, tendance à la réalisation de deux plateaux sur le graphique de ces déterminations. L'un représentant les indices les plus faibles et l'autre les indices en plus forts (courbe II).

Une petite portion dont le point de fusion était de 272°, fut mêlée à une petite portion à point de fusion 233°, et sur le mélange, une nouvelle détermination fut faite au bloc Maquenne; le point était baissé à 183°. La nature des deux substances est donc nettement différente, et elles doivent être purifiées séparément.

Traitement des eaux-mères de cristallisation. — Pour essayer d'obtenir une nouvelle cristallisation, les eaux-mères alcooliques de chaque titre ont été réunies, évaporées dans le vide, et les sirops épuisés, en les fractionnant comme le premier. Les sirops à indice de réduction faible, furent recueillis, d'une part, et les sirops à indice de réduction élevée, d'autre part.

Plusieurs épuisements ont de nouveau déposé, à la longue, et les cristaux recueillis trouvés semblables à ceux des premières récoltes. Ils ont été, toutefois, purifiés séparément, pour bien s'assurer qu'ils leur sont identiques.

Les déterminations sur chacun des épuisements ont donné les résultats suivants :

TABLEAU VI

Fractionnement des eaux-mères à indice de réduction faible

ÉPUISEMENTS	POUVOIR RÉDUCTEUR (0,050 m. s.)		
	avant hydrolyse millig. Cu	après hydrolyse	
		millig. Cu	Ap.γAv.
I et II (alc. 90°)	55,1	55,0	1,0
III	13,4	26,8	2,0
IV	11,5	34,3	3,0
V	10,5	35,7	3,5
VI (alcool 75°)	9,9	34,6	3,5
VII	10,0	39,6	3,6

TABLEAU VII

Fractionnement des eaux-mères à indice de réduction élevé

ÉPUISEMENTS	POUVOIR RÉDUCTEUR (0,050 m. s.)		
	avant hydrolyse millig. Cu.	après hydrolyse	
		millig. Cu.	Ap.γAv.
I (alcool 90°)	11,6	57,8	5,0
II	13,5	60,4	5,0
III	14,4	67,5	5,0

Chaque fractionnement laissait un nouveau résidu, fortement hydrolysable, qui fut ajouté aux autres déjà obtenus.

C) PURIFICATION DES DIFFÉRENTES PORTIONS CRISTALLISÉES
IMPURES :

Pour essayer de purifier ces mélanges cristallisés, ils ont été fractionnés par de l'alcool à 75°, jusqu'à solubilité constante, de la façon suivante:

Trois à cinq grammes de substance étaient agités, dans un flacon, avec 50 cc. d'alcool à 75°, pendant vingt-quatre heures, par une roue hydraulique, à la température du laboratoire. La solution saturée, était décantée, après repos, et sa concentration déterminée; le résidu, repris par de l'alcool, était de nouveau, soumis à l'agitation. Cette opération fut répétée jusqu'à épuisement complet de la substance.

Les portions alcooliques dont la concentration était égale, contenant, par conséquent, le sucre pur, furent ensuite évaporées dans le vide, à basse température.

Portions cristallisées retirées des eaux-mères à indice de réduction faible. — Les parties retirées de la première cristallisation et qui avaient comme point de fusion, un degré compris entre 233° et 268°, furent réunies et purifiées ensemble.

Leurs eaux-mères, fractionnées de nouveau, fournirent une seconde portion de sucre, laquelle, purifiée à part, conduisit aux mêmes résultats.

Le tableau VIII indique, pour chacun des épuisements d'une portion, la valeur du point de fusion, déterminé sur l'extrait sec, ainsi que la déviation polarimétrique, calculée sur la solution alcoolique saturée.

TABLEAU VIII

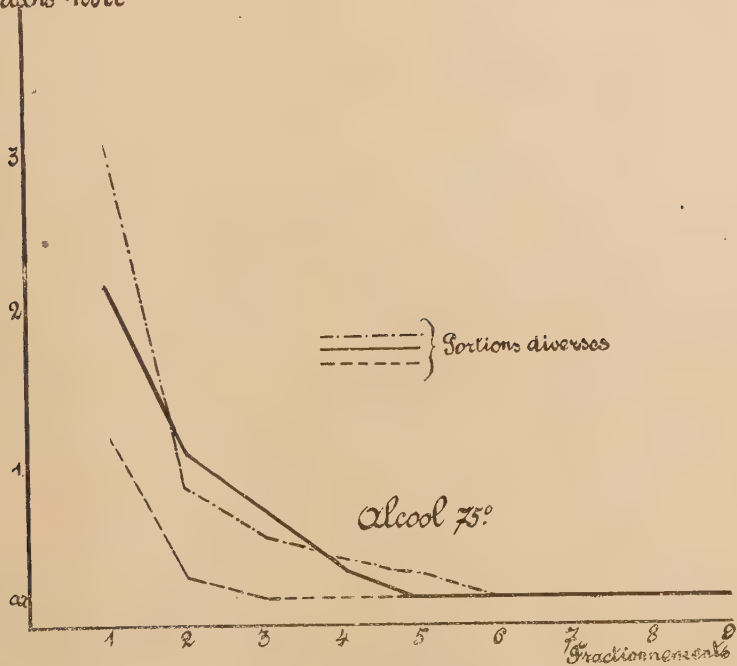
Epuisements	Température	Concentration 0/0	P. R datatoire	Point de Fusion
I	21°	2,17	— 1° 16'	255°
II	20°	1,13	— 1° 10'	264°
III	21°	0,75	— 0° 20'	268°
IV	22°	0,40	— 0° 12'	272°
V	23°	0 20	— 0° 6'	280°
VI	27°	0,22	— 0° 8'	280°
VII	24°	0,21	— 0° 6'	280°
VIII	23°	0.20	— 0° 6'	280°
IX	24°	0,20	— 0° 6'	280°

La courbe III représente le graphique des concentrations successives obtenues au cours de la purification de plusieurs portions de ce genre.

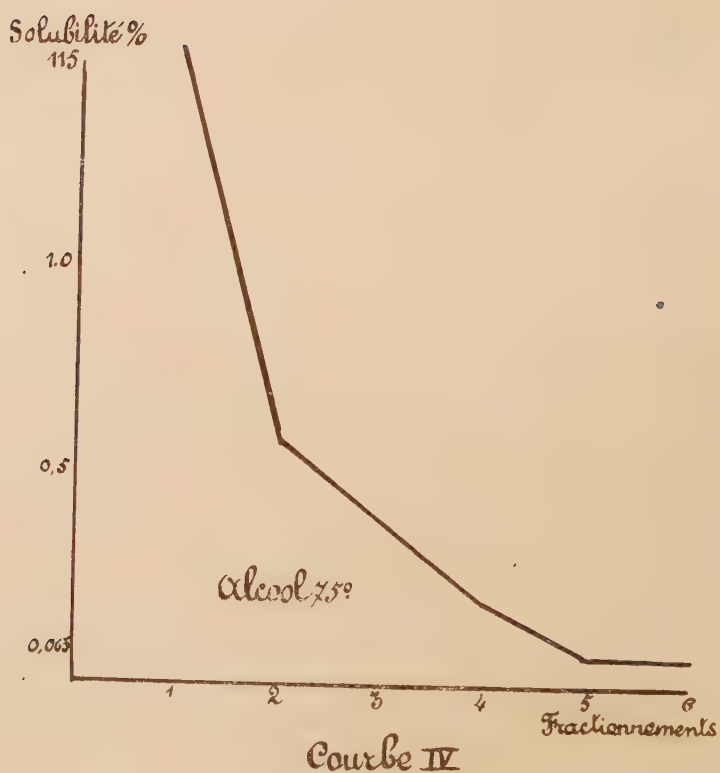
Portions retirées des eaux-mères à indice de réduction élevée. — Elles ont été traitées de la même façon que les portions à indice de réduction plus faible. Cette fois, la solubilité de la substance purifiée est beaucoup plus faible. Elle est réduite à 0,06 % dans l'alcool à 75°. Il a donc fallu, pour activer la marche des épuisements, opérer avec de l'alcool à titre plus faible. Les solubilités des épuisements effectués par l'alcool à 70° et de ceux par l'alcool à 60°, ont démontré que la substance était vraiment pure (courbes IV et V).

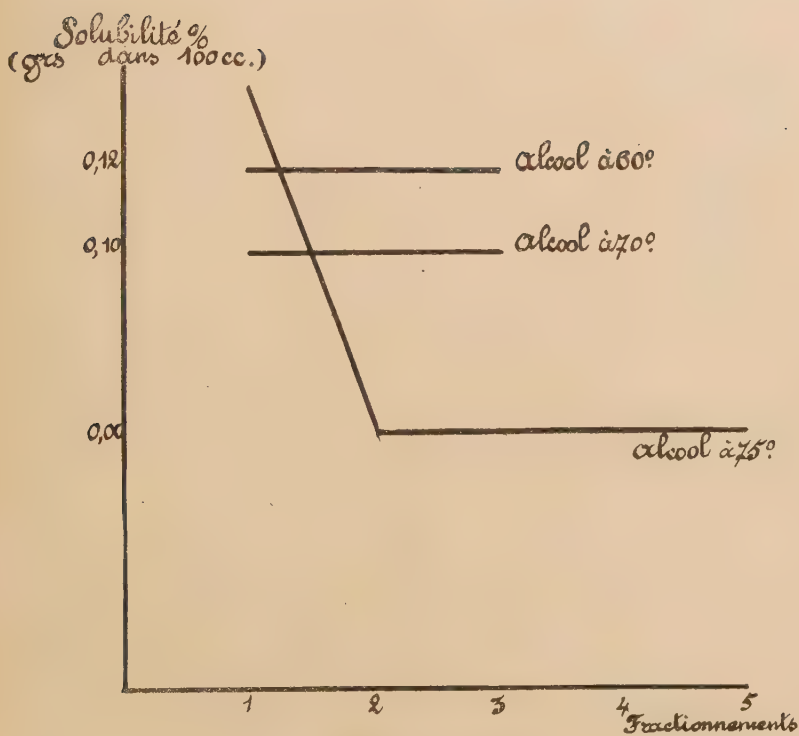
Le point de fusion de ces portions, qui, avant leur purification, variait entre 268° et 272° est remonté, après l'opération, à 298°-300°.

Solubilité:
grs dans 100cc



Courbe III





Curve V

Le tableau IX expose quelques valeurs trouvées sur les épuisements par les alcools à 75°, 70° et 60°.

Quelques chiffres comparatifs, des deux corps que j'ai eu à purifier, sont inscrits sur le tableau X.

TABLEAU IX

Epuisements	Température	Concentration 0/0	Point de Fusion
I (alcool 75°)	21°	0,14	272°
II	20°	0,06	298°
III	23°	0,065	300°
IV (alcool 70°)	24°	0,10	300°
V	24°	0,10	300°
VI	23°	0,095	300°
VII (alc. 60°)	22°	0,12	300°

TABLEAU X

	Point de Fusion	Solubilité dans Alcool 75	Indices Ap. 7 Av. hydrolyse
Première substance (avant purification)	233°-255°	2 % à 3 %	3,6
(après purification)	280°	0,20	4,2
Seconde Substance (avant purification)	268°-272°	0 14	5,1
(après purification)	300°	0,06	5,0

Rendements. — Il est très difficile d'évaluer exactement les rendements en matière cristallisée, car un certain nombre d'extractions sont encore à opérer sur les eaux-mères. On peut estimer à un pour mille, le rendement actuel, pour chacun des sucres purs, en ne tenant pas compte des pertes dues à la purification.

CHAPITRE III

CARACTÈRES ET PROPRIÉTÉS DES NOUVEAUX SUCRES

Une fois en possession des deux sucres purs, j'ai procédé, sur eux, à des déterminations qui m'ont permis de les identifier. Quelques-unes de leurs propriétés furent également étudiées.

Poids moléculaire. — Il a été déterminé par la méthode cryoscopique, sur une solution aqueuse.

Un gramme de sucre, desséché dans le vide jusqu'à poids constant, a été dissous dans 20 cc. d'eau distillée. La solution était donc de 5 %.

Un grand nombre d'observations, dont quelques-unes à plusieurs heures d'intervalle, furent faites sur l'abaissement du point de fusion de la solution.

Des opérations comparatives furent menées parallèlement avec du saccharose, et aussi du lactose, en solution de même concentration.

Les chiffres suivants représentent la moyenne des résultats observés :

	<i>Abaissement trouvé</i>	<i>Poids moléculaire correspondant</i>
Première substance	0°, 143	668
Seconde substance	0°, 113	832
Saccharose	0°, 285	332
Lactose	0°, 290	328

Poids moléculaire calculé pour un

Diholosite	Triholosite	Tétraholosite	Pentaholosite
342	504	666	828

Le poids moléculaire de la première substance correspond à celui d'un « tétraholosite », donné par le calcul théorique, tandis que celui de la seconde substance se rapproche du poids théorique d'un « pentaholosite ».

Analyse élémentaire. — Plusieurs combustions ont été faites sur le sucre partiellement hydraté, tandis qu'une portion du même sucre, prélevée au même moment, servait au dosage de l'humidité. Cette dernière opération était nécessaire, pour apporter, sur les résultats des combustions, les corrections exigées du fait que le sucre anhydre absorbe rapidement l'eau pendant les manipulations.

La moyenne des chiffres, rapportés au corps anhydre est indiquée ci-dessous.

Trouvé :

	Carbone %	Hydrogène %
Première substance	43,07	6,55
Deuxième substance	43,42	6,55

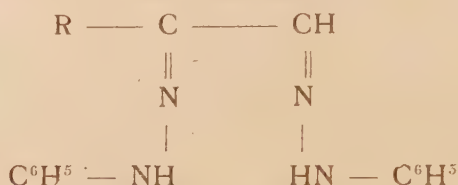
Calculé :

Diholosite	42,10	6,43
Triholosite	42,85	6,34
Tétraholosite	43,24	6,30
Pentaholosite	43,47	6,28

Les proportions trouvées se rapprochent le plus de celles calculées pour un « tétraholosite » et « un « pentaholosite », ce qui confirme bien les résultats de la cryoscopie.

Dosage de l'azote dans l'osazone. — Tous les sucres ré-

ducteurs, traités par la phénylhydrazine en excès, donnent à chaud, une osazone de formule générale.



où la quantité d'azote fixée par les deux derniers atomes de carbone est toujours la même, quelle que soit la grandeur du résidu R. La proportion d'azote dans la molécule d'osazone varie donc suivant qu'il s'agit d'un tri, d'un tétra ou d'un pentaholoside, et caractérise le degré de condensation de la molécule de sucre.

J'ai préparé l'osazone en partant de l'acétate de parabromophénylhydrazine parfaitement neutre. Ce produit fournit des dérivés moins solubles que ceux de la phénylhydrazine simple. De plus, la substitution, dans le noyau benzénique de la phénylhydrazine, d'un atome de brome à un atome d'hydrogène, en augmentent considérablement le poids moléculaire, et accroît le rendement en osazone.

La parabromophénylosazone a été préparée d'après la technique suivante :

0 gr. 10 de sucre, dissous dans 10 cc. d'eau distillée, ont été additionnés de 1 cc. à 2 cc. d'une solution d'acétate de parabromophénylhydrazine à 10 %.

Le mélange a été d'abord chauffé quelques minutes au bain-marie, puis filtré sur un filtre mouillé et recueilli dans un petit tube qui a été bouché légèrement afin d'éviter l'action oxydante de l'air, sur le liquide. Il a été remis ensuite au bain-marie et chauffé durant une heure. Il fut ensuite abandonné au refroidissement ; il s'est déposé au bout de quelques heures, une osazone, couleur jaune.

Elle fut recueillie et lavée à l'eau tiède à plusieurs reprises; bien que ces opérations aient été menées aussi rapidement que possible, l'osazone s'est colorée en rouge. Elle fut ensuite séchée dans le vide.

Sur cette osazone, l'azote a été dosé par la méthode de micro-Dumas, suivant la technique préconisée par M. Nicloux.

<i>Azote trouvé</i>	<i>Azote calculé</i>
Première substance 5,41 %	Triholoside 6,67 %
Deuxième substance 4,71 %	Tétraholoside 5,59 %
	Pentaholoside 4,81 %

Ces résultats vérifient les données de la cryoscopie et de la combustion, et confirmeraient que les sucres sont bien un « tétraholoside » et un « pentaholoside ».

Etablissement des formules brutes. — Par un calcul approché, on peut établir, d'après les chiffres trouvés par la cryoscopie et de ceux de la combustion, l'ordre de grandeur des formules brutes de chacun des sucres.

<i>Tétraholoside</i>		<i>Pentaholoside</i>	
Calcul approché	Calcul théorique	Calcul approché	Calcul théorique
C. — $\frac{43,07 \times 6,68}{12} : 23,9$	24	$\frac{43,42 \times 8,32}{12} : 30,1$	30
H. — $6,65 \times 6,68 : 43,7$	42	$6,54 \times 8,32 = 53,9$	52
O — $\frac{50,4 \times 6,68}{16} : 21,0$	21	$\frac{50 \times 8,32}{16} : 25,9$	26
Soit : C ²⁴ H ¹² O ²¹ (tétraholoside)		C ³⁰ H ¹² O ²⁶ (pentaholoside)	

Propriétés du tétraholoside ou « tétramannoside »

Le tétraholoside cristallise dans l'alcool à 90°, en agglomérats de sphéro-cristaux. Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool concentré. Il l'est davantage dans les alcools à titres plus faibles. Sa solubilité dans l'alcool à 75°, est de 0,20 % à 20°.

Eau d'hydratation. — Diverses déterminations d'humidité, effectuées sur le tétraholoside, démontrent qu'il est très avide d'eau. Avant séchage dans le vide sulfurique, le sucre contient deux molécules d'eau de cristallisation. Au bout de quatre heures de séchage, il n'en contient plus qu'une. Enfin s'il est maintenu dans le vide sulfurique à 40°, pendant vingt-quatre heures, il devient complètement anhydre. Remis à l'air libre, il reprend en quelques minutes, une molécule d'eau.

Ce sucre laisse donc disparaître facilement, dans le vide, une molécule d'eau de cristallisation, et retient énergiquement la seconde molécule, dont il ne se débarrasse qu'après un long contact au vide sulfurique.

Point de fusion. — Le tétraholoside subit avant de fondre, un commencement de décomposition. Aussi, son point de fusion peut être difficilement déterminé avec exactitude. On peut admettre, comme point de fusion instantané au Bloc Maquenne, une valeur qui varie de 278° à 280°.

Pouvoir rotatoire. — Le pouvoir rotatoire a été déterminé sur une solution aqueuse de sucre à 5 %. La lecture de la déviation polarimétrique, a été faite à plusieurs reprises et à plusieurs heures d'intervalle.

La déviation s'est montrée fixe dès le début. Le tétramannoside ne présente pas de phénomène de multirotation.

Les chiffres indiquent quelques-unes des déviations lues sur la même solution, à différentes reprises.

Rotation au tube de 20 centimètres :

	-2°,30'	
	-2°,32'	
	-2°,34'	Moyenne, tenant
Rotation au tube de 20 centimètres	-2°,30' ;	compte de la correc-
	-2°,28'	tion du zéro,
	-2°,20'	+2° ;
	-2°,28'	—2°,32'
	-2°,30'	
Pouvoir rotatoire absolu	-25°,20'	

Pouvoir réducteur. — Le tétramannoside est réducteur et son pouvoir en fut déterminé, par la méthode de M. G. Bertrand.

Les résultats suivants ont été obtenus :

<i>Sucre en milligramme</i>	<i>Cuivre en milligramme</i>
17,5	9,0
20,0	9,5
25,0	10,3
50,0	20,8

On trouve ainsi que 50 milligrammes de sucre correspondent, comme pouvoir réducteur, à environ 12 milligrammes de mannose. Le tétramannoside possède donc un pouvoir réducteur 4,2 fois moins grand que celui du mannose.

Hydrolyse. — Elle fut effectuée en chauffant au bain-marie, 17,5 milligrammes de sucre dans une solution à 3 % d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le pouvoir réducteur, qui augmente régulièrement, ait atteint une valeur constante. Une détermination était faite toutes les demi heures.

Voici les résultats des différentes déterminations :

<i>Temps d'hydrolyse</i>	<i>Cuivre en milligrammes</i>	<i>Mannose %</i>
0	9,0	24,84
1/2 heure	18,2	50,22
Une heure	38,0	106,8
Une heure 1/2	38,0	106,8
Deux heures	38,0	106,8

Rapport Ap/Av hydrolyse : 4,22

Comme on peut le constater, l'hydrolyse qui est très rapide, est complète au bout d'une heure de chauffage au bain-marie.

Propriétés du pentaholoside ou « pentamannoside »

Le pentamannoside cristallise aussi, sous forme de sphéro-cristaux, de l'alcool à 75°. Il est soluble dans l'eau, mais se dissout plus lentement que le tétramannoside. Il est à peu près insoluble dans l'alcool à 95°. Sa solubilité, dans l'alcool à 75°, est de 0,06 %; dans l'alcool à 70°, elle est de 0,10 %; dans l'alcool à 60°, de 0,12 %, à la température de 20°.

Eau d'hydratation. — Ce sucre cristallisé, comme le tétramannoside, avec deux molécules d'eau. Il en perd une après quatre heures de séchage, et devient complètement anhydre après quarante-huit heures de vide à 40°.

Point de fusion. — Le point de fusion varie de 298° à 300°, avec décomposition simultanée du sucre.

Pouvoir rotatoire. — Il a été évalué de la même façon qu'avec le tétramannoside, et en solution de même concentration. Il a donné les valeurs suivantes :

	-3°,8'
	-3°,10'
	-3°,9'
Rotations au tube de 20 centimètres	-3°11' : moyenne : -3°,10'
	-3°,14'
	-3°,8'
	-3°,10'
	-3°,10'
Pouvoir rotatoire absolu	-31°,40'

Son pouvoir est aussi exempt du phénomène de multi-rotation.

Pouvoir réducteur. — Le pouvoir réducteur du pentaholoside fut établi en même temps que celui du tétramannoside, et a fourni les chiffres suivants :

Sucre en milligrammes	Cuivre en milligrammes
17,5	7,75
20,0	8,25
25,0	9,3
50,0	18,8

Il est cinq fois plus faible que celui du mannose.

Hydrolyse. — Effectuée en même temps et dans les mêmes conditions que celle du tétramannoside, elle a donné les valeurs suivantes :

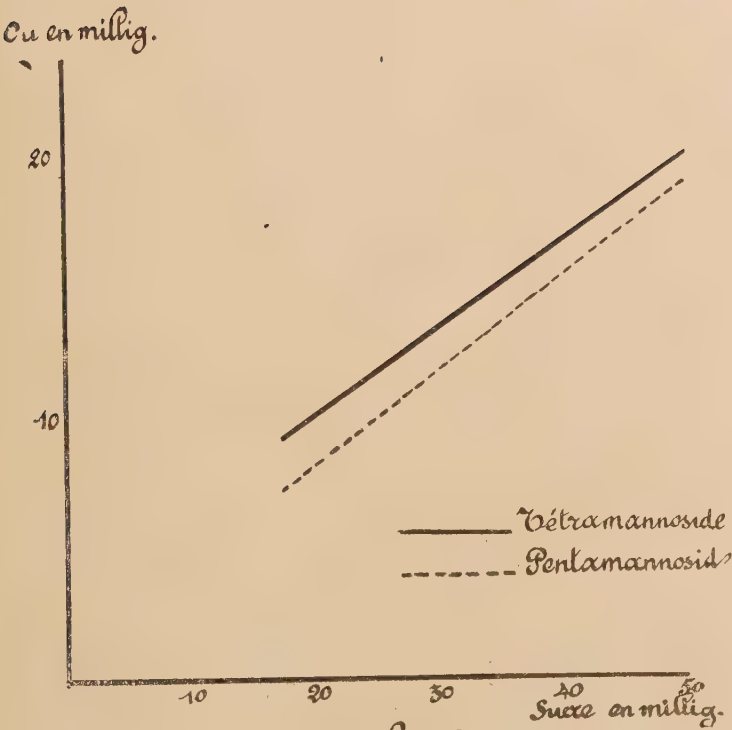
Temps d'hydrolyse	Cuivre en milligrammes	Mannose %
0	7,75	22,0
1/2 heure	22,3	64,46
Une heure	39,0	109,7
Une heure 1/2	39,0	109,7
Deux heures	39,0	109,7
Valeur du rapport Ap/Av hydrolyse : 5,0		

La courbe VI, tracée d'après les valeurs précédentes, indique les quantités de cuivre, réduites par des poids correspondants de tétramannoside et de pentamannoside.

Les valeurs comparées des caractères et des propriétés des deux sucres, sont inscrites dans le tableau XI.

TABLEAU XI

	Formule brute	Pds. moléc trouvé	Point de Fusion	P. Rot,	Solubil. 0/0 alcool 75	Rapport Ap,7Av. hyd.
<i>Tétraman- noside</i>	$C_{24}H_{42}O_{21}$	668	280°	—25°20'	0,20	4,2
<i>Pentaman- noside</i>	$C_{30}H_{52}O_{26}$	832	300°	—81°40'	0,06	5,0



Courbe VI

CONCLUSIONS

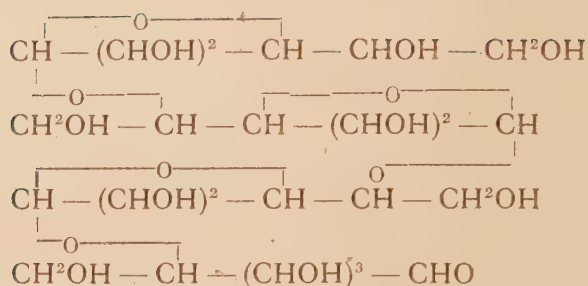
Les résultats exposés plus haut, autorisent à conclure que les deux corps nouveaux, isolés à l'état cristallisé, parmi les produits saponifiés des acétines, des polymannosides, doivent être un « tétraholoside » (autrefois « tétrasaccharide ») et un « pentaholoside » (autrefois « pentasaccharide ») que nous appellerions respectivement « tétramannoside » et « pentamannoside ».

Leur poids moléculaire, déterminé par la cryoscopie, ainsi que leur composition élémentaire et la proportion d'azote dans l'osazone établissent bien que leur formule doit se traduire par $C^{24}H^{42}O^{21}$ et $C^{30}H^{52}O^{26}$.

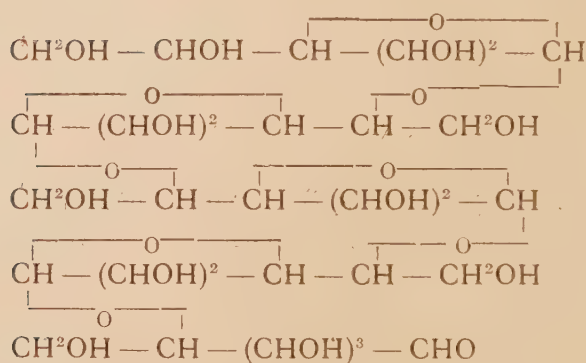
Ils ont un pouvoir rotatoire fixe, lévogyre ; ils ne présentent pas le phénomène de multirotation.

Tous les deux sont réducteurs, et leurs propriétés réductrices augmentent considérablement à l'hydrolyse. Le rapport de leurs pouvoirs réducteurs ap'av hydrolyse est de 4,2 pour le tétramannoside et de 5,0 pour le pentamannoside.

Tenant compte, d'une part, des observations de Patterson sur le mode de liaison, dans la molécule de manno-cellulose, des molécules de mannose, et agissant, d'autre part, par analogie avec un arrangement proposé déjà par Irvine et Hirst (20), dans le cas de la cellulose ordinaire, on peut représenter, par le schéma suivant, la formule développée de chacun de ces sucres :



Tétramannoside



Pentamannoside

Cette hypothèse expliquerait facilement leurs propriétés réductrices particulières de même que la facilité et la rapidité avec lesquelles leur molécule se démolit par l'hydrolyse acide.

Toutefois, l'état actuel des recherches ne permet pas encore de se prononcer d'une façon certaine sur ce point. Ce travail n'a pas été assez poursuivi pour qu'il soit possible d'affirmer la préexistence de tétramannoside ou du pentamannoside, sous cette forme, dans la molécule de manno-cellulose.

Eclairé par les précieux conseils de M. le Professeur

Gabriel Bertrand, je forme le vœu, dans mes futures recherches, de développer encore quelques aspects de ce problème.

Je serais très heureux que les résultats que je présente aujourd'hui soient susceptibles d'apporter quelque intérêt à nos connaissances sur la chimie des celluloses.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

OSMOSE

Vu et approuvé :

Paris, le 1^{er} décembre 1927

Le doyen de la Faculté des Sciences,

C. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le recteur de l'Académie de Paris,

P. CHARLÉTY.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BAKER L. et POPE T. — *J. Chem. Soc.*, 1900, t. 77, p. 696.
- (2) BERTRAND G. — *Bull. Soc. chimique*, 1892, 7, p. 468.
- (3) BERTRAND G. — *Bull. Soc. chim. biol.*, 1923, p. 101.
- (4) BERTRAND G. — *Bull. Soc. chim. biol.*, 1927, p. 855.
- (5) BERTRAND G. et Mlle BENOIST S. — *Bull. Soc. chim.*, 1924, 35, p. 58.
— *Bull. soc. chim.*, 1923, 33, 1451.
- (6) BERTRAND G. et Mlle BENOIST S. — Comptes rendus de l'Ac. des Soc., 1923, 277, f. 85.
— Comptes rendus de l'Ac. des Sc., 1923, 176, p. 1.583.
- (7) DAFERT. — *Berichte*, 1884, 17, p. 227 et 479.
- (8) EKENSTEIN et BRUYN. — *Rec. des Trav. des Pays-Bas*, 16, p. 257 et 274.
- (9) EKENSTEIN. — *Rec. des Trav. Chim. des P.-B.*, 14, p. 229 et 15, p. 221.
- (10) FISCHER E. — *Berichte*, 1887, 20, p. 84.
- (11) FISCHER et HIRSCHBERGER. — *Berichte*, 1888, 21, p. 1.805.
- (12) — *Berichte*, 1889, 22, p. 1.155.
- (13) — *Berichte*, 1889, 22, p. 3.218.
- (14) FRANCHIMONT. — *Berichte*, 1879, 12, p. 1.941.
- (15) GANS et TOLLENS. — *Berichte*, 1888, 21, p. 2.148.

- (16) GORUP et BESANEZ. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1861, 62, p. 489.
 - (17) HESSENLAND. — *Zeitschr. Ver.*, 1897, p. 671.
 - (18) HUDSON et SAWYER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1917, 39, p. 470.
 - (19) HUDSON et YANOVSKY. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1917, p. 445.
 - (20) IRVINE et HIRST. — *Journ. Chem. Soc.*, 1923, p. 518.
 - (21) IWANOFF. — *Journ. Lond.*, 1908, 56, p. 217.
 - (22) JOHNSON. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1896, 18, p. 214.
 - (23) LEVENE. — *Ibidem*, 1924, p. 15.
 - (24) LINDSEY J.-B et TOLLENS B. — *Liebig's Ann. Chem.*, 1892, 341, p. 267.
 - (25) LOW et ISCHII. — *J. Lond. Ver.*, 45, p. 433.
 - (26) PATTERSON. — *J. Chem. Soc.*, I, 1923, 123, p. 1.139.
 - (27) PRINGSHEIM HANS. — *Zeit. physiol. Chem.*, 1912, 80, p. 376.
 - (28) PRINGSHEIM et SEIFERT. — *Ibidem*, 1922, 123, p. 205.
 - (29) REISS. — *Berichte*, 1889, 22, p. 609.
 - (30) SCHULZE. — *Berichte*, 1890, 23, p. 2.579.
 - (31) SKRAUP et KONIG. — *Berichte*, 1901, t. 34, p. 1.115.
 - (32) WINTERSTEIN. — *Zeit. physiol. Chem.*, 1895, 21, p. 152.
 - (33) WOSWINKEL. — *Pr. Centralbl.*, 1891, p. 531.
 - (34) BOURQUELOT et HÉRISSEY. — *C. R. Ac. des Sc.*, 1903, 136, p. 1.145.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	9
AVANT-PROPOS	11

PREMIÈRE PARTIE

ETUDE HISTORIQUE :

A) Constitution de la manno-cellulose	15
B) Produits d'hydrolyse de la manno-cellulose	20
1° Hydrolyse totale	20
2° Hydrolyse partielle	24

DEUXIÈME PARTIE

RECHERCHES PERSONNELLES :

<i>Chapitre Premier.</i> — PRÉPARATION DU SIROP	28
A) Polymannosides	28
B) Acétolyse des polymannosides et du corozo	29
C) Saponification des acétines et isolement du sirop :	33
<i>Chapitre II.</i> — ISOLEMENT DES NOUVEAUX CORPS	35
A) Traitement du sirop	35
B) Cristallisation	42
C) Purification	45

	Pagès
<i>Chapitre III. — CARACTÈRES ET PROPRIÉTÉS DES NOU-</i>	
VEAUX SUCRES	52
Propriétés du tétramannoside	56
Propriétés du pentamannoside	58
CONCLUSIONS	63
DEUXIÈME THÈSE	66
BIBLIOGRAPHIE	67

Imprimerie « Les Presses Modernes », 43 rue de Maubeuge, Paris
